

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

547440

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. September 2004 (16.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/078690 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07C 45/83**, (47) Anwalt: **HÖRSCHLER, Wolfram**; Isenbruck Bösl  
47/04, 47/058 Hörschler Wichmann Huhn Theodor-Heuss-Anlage 12,  
68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/002121

(22) Internationales Anmeldedatum:  
3. März 2004 (03.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 09 288.9 4. März 2003 (04.03.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STROEFER, Eckhard** [DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9, 68163 Mannheim (DE). **LANG, Neven** [DE/DE]; Dürerstr. 16, 68163 Mannheim (DE). **STEINBRENNER, Ulrich** [DE/DE]; Müller-Thurgau-Weg 20, 67435 Neustadt (DE). **HASSE, Hans** [DE/DE]; Schlehweg 25a, 67661 Kaiserslautern (DE). **OTT, Michael** [DE/DE]; Am Kastanienweg 55, 69151 Neckargemünd (DE). **GRÜTZNER, Thomas** [DE/DE]; Sigmaringer Str. 46, 70567 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING HIGHLY CONCENTRATED, GASEOUS FORMALDEHYDES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BEREITSTELLUNG HOCHKONZENTRIERTEN GASFÖRMIGEN FORMALDEHYDS

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a highly concentrated, gaseous formaldehyde with a molar ratio CH<sub>2</sub>O: H<sub>2</sub>O of = 0.6, from an aqueous formaldehyde solution, by evaporating at least part of said solution, the aqueous formaldehyde solution being heated to an evaporation temperature T and the gas phase formed being drawn off. According to the invention, the following formula holds good for the evaporation temperature T: T [ °C] = T<sub>min</sub> [ °C] wherein T<sub>min</sub>(c) = A + B x (c/100) + C x (c/100)<sup>2</sup> + D x (c/100)<sup>3</sup> and A = + 68.759, B = + 124.77, C = - 12.851, and D = - 10.095, c being the actual CH<sub>2</sub>O content of the aqueous formaldehyde solution during the evaporation in wt. %, amounting to between 20 and 99 wt. %.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von hochkonzentriertem gasförmigem Formaldehyd mit einem molaren CH<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>O -Verhältnis von ≥ 0,6 aus einer wässrigen Formaldehydlösung durch Verdampfen zumindest eines Teils dieser Lösung, bei dem die wässrige Formaldehydlösung auf eine Verdampfungstemperatur T erwärmt wird und die gebildete Gasphase abgezogen wird, wobei für die Verdampfungstemperatur T gilt: T [ °C] ≥ T<sub>min</sub> [ °C] mit T<sub>min</sub>(c) = A + B x (c/100) + C x (c/100)<sup>2</sup> + D x (c/100)<sup>3</sup> und A = + 68,759, B = + 124,77, C = - 12,851, D = - 10,095, wobei c der aktuelle CH<sub>2</sub>O-Gehalt der wässrigen Formaldehydlösung während der Verdampfung in Gew.-% ist und von 20 bis 99 Gew.-% beträgt.

WO 2004/078690 A1

---

## Verfahren zur Bereitstellung hochkonzentrierten gasförmigen Formaldehyds

---

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochkonzentriertem gasförmigem Formaldehyd.

Formaldehyd ist eine wichtige Industriechemikalie und wird zur Herstellung zahlreicher Industrieprodukte und Verbrauchsartikel eingesetzt. In über 50 Industriezweigen wird derzeit Formaldehyd verwendet, im Wesentlichen in Form von wässrigen Lösungen oder Formaldehyd enthaltenden Kunstharzen. Kommerziell erhältliche, wässrige Formaldehyd-Lösungen weisen Gesamtkonzentrationen von 20 bis 55 Gew.-% Formaldehyd in Form von monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und oligomeren Polyoxymethylen-glykolen auf.

Wasser, monomerer (freier) Formaldehyd, Methylenglykol und oligomere Polyoxymethylenglykole unterschiedlicher Kettenlänge liegen in wässrigen Lösungen nebeneinander in einem thermodynamischen Gleichgewicht vor, das durch eine bestimmte Verteilung der Polyoxymethylenglykole unterschiedlicher Länge gekennzeichnet ist. Der Begriff "wässrige Formaldehydlösung" bezieht sich dabei auch auf Formaldehydlösungen, die praktisch kein freies Wasser, sondern im Wesentlichen nur noch in Form von Methylenglykol bzw. in den endständigen OH-Gruppen der Polyoxymethylenglykole chemisch gebundenes Wasser enthalten. Dies ist insbesondere bei konzentrierten Formaldehydlösungen der Fall. Polyoxymethylenglykole können dabei beispielsweise zwei bis neun Oxymethyleneinheiten aufweisen. In wässrigen Formaldehydlösungen können also Dioxymethylenglykol, Trioxymethylenglykol, Tetraoxymethylenglykol, Pentaoxymethylenglykol, Hexaoxymethylenglykol, Heptaoxymethylenglykol, Octaoxymethylenglykol und Nonaoxymethylenglykol nebeneinander vorliegen. Die Verteilung ist konzentrationsabhängig. So liegt das Maximum der Verteilung in verdünnten Formaldehydlösungen bei Homologen niedriger Kettenlänge, während es in konzentrierteren Formaldehydlösungen bei Homologen höherer Kettenlänge liegt. Eine Gleichgewichtsverschiebung hin zu längerkettigen (höhermolekularen) Polyoxymethylenglykolen kann durch Wasserentzug, beispielsweise durch einfache Destillation in einem Filmverdampfer, erfolgen. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt dabei mit endlicher Geschwindigkeit durch die intermolekulare Kondensation von Methylenglykol und niedermolekularen

Polyoxymethylenglykolen unter Wasserabspaltung zu höhermolekularen Polyoxymethylenglykolen.

- Der Einsatz von gasförmigem Formaldehyd ist in vielen Fällen vorteilhaft. Gasförmig liegt
- 5 Formaldehyd überwiegend in seiner hochreaktiven monomeren Form vor. Gasförmige Mischungen, die weitgehend frei von Wasser und Hydroxyverbindungen sind, können in Umsetzungen eingesetzt werden, wo letztere störend sind, da sie beispielsweise zu Nebenreaktionen führen oder die Selektivität vermindern oder auch den Katalysator desaktivieren – beispielsweise bei der Katalyse mit Lewis-Säuren. Häufig ist es auch von
- 10 Vorteil, Umsetzungen als Mehrphasenreaktionen unter Beteiligung einer Gasphase durchzuführen. Es besteht somit ein Bedarf an Verfahren zur Bereitstellung von gasförmigen Formaldehyd/Wasser-Gemischen mit einem hohen Formaldehyd/H<sub>2</sub>O-Verhältnis.
- 15 Gasförmiger Formaldehyd kann im Labormaßstab durch Erhitzen von Paraformaldehyd hergestellt werden. Der Umgang mit Paraformaldehyd erfordert jedoch aufwendige Einrichtungen zur Handhabung von Feststoffen. Paraformaldehyd wird daher im großtechnischen Maßstab nicht genutzt.
- 20 Bekannt ist ferner die Herstellung von gasförmigem Formaldehyd durch Gewinnung von Halbacetalen des Formaldehyds und nachfolgender Spaltung der Halbacetale in Alkohol und freien Formaldehyd. Ein entsprechendes Verfahren ist z.B. in DE-A 41 37 846 beschrieben. Es erfordert eine Extraktionsstufe, in der der Formaldehyd aus einer wässrigen Formalin-Lösung als Halbetal extrahiert wird. Das gewonnene Halbetal wird getrocknet und schließlich thermisch in Formaldehyd und den Alkohol gespalten, wobei der Alkohol abgetrennt und in die Extraktionsstufe zurückgeführt wird. Dieses Verfahren ist aufwendig. Ferner wird der Alkohol als weiterer Stoff in das Verfahren eingeführt. Dies ist teuer und kann zu Verunreinigungen des Formaldehyds mit dem Alkohol führen.
- 25
- 30 Durch heterogenkatalytische, oxidative Dehydrierung von Methan wird, wie in DE-A 199 10 145 beschrieben, ebenfalls ein Formaldehyd/Wasser-Gemisch als Reaktionsaustrag erhalten. Da zur Vermeidung der Katalysatordesaktivierung große Mengen Frischwasser dem Einsatzgasstrom zugegeben werden müssen, löst dieses Verfahren das Problem,
- 35 Gasgemische mit hohem Formaldehyd/Wasser-Verhältnis bereitzustellen, nicht.

Die nicht oxidative Dehydrierung von Methanol unter Bildung von Formaldehyd und Wasserstoff ist in neuerer Zeit intensiv untersucht worden und ist beispielsweise in DE-A 198 10 087 und DE-A 198 22 598 beschrieben. Dabei wird die klassische Route der oxidativen Dehydrierung von Methanol unter Bildung wässriger Formaldehydlösungen verlassen. Dampfförmiges Methanol wird an einem aerosolischen Katalysator dehydriert. Die Reaktion ist endotherm und muss aufgrund ihrer thermodynamischen Limitierung bei hohen Temperaturen durchgeführt werden, um einen hohen Umsatz zu erzielen. Ein hoher bis vollständiger Umsatz des Methanols ist jedoch notwendig, damit das Verfahren wirtschaftlich ist, und um die Bildung von Halbacetalen und Acetalen aus Formaldehyd und nicht umgesetztem Methanol zu verhindern. Die hohen Betriebstemperaturen erfordern aber hohe Investitionen und Energiekosten.

- Der im Acetal gebundene Alkohol kann die Folgereaktionen des Formaldehyds stören. Auch ist die Abtrennung des aerosolischen Katalysators aus dem Produktgas aufwendig. Diese Abtrennung muss aber möglichst vollständig sein, wenn der Aerosol-Katalysator die Katalysatoren desaktiviert, die die Folgereaktionen des Formaldehyds katalysieren. Schließlich zerfällt ein Teil des Methanols bei den hohen Temperaturen der nicht oxidativen Methanol-Dehydrierung in CO und Wasserstoff.
- Es empfiehlt sich daher, beim klassischen Verfahren der oxidativen Methanol-Dehydrierung zu bleiben. Dieses Verfahren hat sich bewährt, ist technisch ausgereift und immer weiter verbessert worden. Dabei wird Formaldehyd mit einer Selektivität von > 90% gebildet.
- Aus der bei der klassischen oxidativen Methanol-Dehydrierung anfallenden wässrigen Formaldehydlösung kann gasförmiger Formaldehyd gewonnen werden. Während die flüssige Phase die oben beschriebene Verteilung von Polyoxyethylenglykolen unterschiedlicher Kettenlänge aufweist, liegt Formaldehyd in der Gasphase als Methylenglykol  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$  und freier Formaldehyd  $\text{CH}_2\text{O}$  vor. Wird beispielsweise eine 30 gew.-%ige wässrige Formaldehydlösung auf eine Temperatur von 107°C oder darüber erwärmt, so kann ein gasförmiges Formaldehyd/Wasser-Gemisch abgezogen werden, dessen Formaldehyd-Gehalt, berechnet als  $\text{CH}_2\text{O}$ , bei 25 bis 35 Gew.-% liegt. Daraus ergibt sich ein molares Verhältnis von  $\text{CH}_2\text{O}$  zu Wasser ( $\text{CH}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ ) von 0,2 bis 0,32.
- Die Verdampfung von wässriger Formaldehydlösung führt jedoch bei hochkonzentrierten Formaldehydlösungen zum Ausfall von Feststoffen. Legt man beispielsweise eine Formaldehydlösung mit einem  $\text{CH}_2\text{O}$ -Gehalt von 70 Gew.-% in einem Rundkolben vor

und versucht, bei Umgebungsdruck zu verdampfen, so kommt es nach dem Abdampfen einer bestimmten Flüssigkeitsmenge zu Feststoffausfall.

5 Aufgabe der Erfindung ist es, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von hochkonzentriertem gasförmigem Formaldehyd mit einem molaren  $\text{CH}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$  – Verhältnis von  $\geq 0,6$  bereit zu stellen.

10 Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von hochkonzentriertem gasförmigem Formaldehyd mit einem molaren  $\text{CH}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$  – Verhältnis von  $\geq 0,6$  aus einer wässrigen Formaldehydlösung durch Verdampfen zumindest eines Teils dieser Lösung, bei dem die wässrige Formaldehydlösung auf eine Verdampfungstemperatur T erwärmt wird und die gebildete Gasphase abgezogen wird, wobei für die Verdampfungstemperatur T gilt:

15  $T [^\circ\text{C}] \geq T'_{\min} [^\circ\text{C}]$

mit  $T'_{\min}(c) = A + B \times (c/100) + C \times (c/100)^2 + D \times (c/100)^3$

und

$A = + 68,759, B = + 124,77, C = - 12,851, D = - 10,095,$

20

wobei c der aktuelle  $\text{CH}_2\text{O}$ -Gehalt der wässrigen Formaldehydlösung während der Verdampfung in Gew.-% ist und von 20 bis 99 Gew.-% beträgt.

25 Bevorzugt wird von einer wässrigen Formaldehydlösung mit einem  $\text{CH}_2\text{O}$ -Gehalt von 50 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt von 70 bis 95 Gew.-%, insbesondere von 70 bis 90 Gew.-% ausgegangen.

30 Der  $\text{CH}_2\text{O}$ -Gehalt der wässrigen Formaldehydlösung ist der Gehalt an Formaldehyd in freier, monomerer Form, in Form von Methylenglykol oder Polyoxymethylenglykolen, berechnet als  $\text{CH}_2\text{O}$ .

35 Die Einstellung der Verdampfungstemperatur erfolgt durch Wahl des Drucks während des Verdampfungsvorganges. Dieser wird so gewählt, dass sich die resultierende Verdampfungstemperatur  $T(p)$  während des gesamten Verdampfungsvorganges, bei dem die wässrige Formaldehyd-Ausgangslösung teilweise oder vollständig verdampft und so der hochkonzentrierte gasförmige Formaldehyd erhalten wird, oberhalb des durch die obige Formel definierten Grenzwertes bewegt. Dieser Grenzwert ist konzentrations-

abhängig, wobei  $T(c)$  die Abhängigkeit dieses Grenzwertes von der aktuellen Formaldehydkonzentration der wässrigen Formaldehydlösung zu jedem Zeitpunkt des Verdampfungsvorganges angibt. Wie obiger Formel zu entnehmen ist, steigt der Temperaturgrenzwert mit der Formaldehydkonzentration an. So kann es notwendig sein,  
5 bei sukzessiver Aufkonzentrierung der wässrigen Formaldehydlösung den Druck zu erhöhen, um den Temperaturgrenzwert nicht zu unterschreiten.

Im Allgemeinen liegt der Druck während der partiellen Verdampfung im Bereich von 0,1 bis 50 bar, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 17 bar.

10

Die Verdampfung der wässrigen Formaldehydlösung kann teilweise oder vollständig, kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

Erfolgt die Verdampfung vollständig, so weist die erhaltene Gasphase insgesamt den  
15 gleichen  $\text{CH}_2\text{O}$ -Gehalt wie die zu Beginn der Verdampfung vorhandene flüssige Phase auf. Überraschender Weise liegt auch bei nur teilweiser Verdampfung die Formaldehyd-Konzentration – berechnet als  $\text{CH}_2\text{O}$  – in der Gasphase nahe an oder oberhalb der Formaldehyd-Konzentration – berechnet als  $\text{CH}_2\text{O}$  – in der Flüssigphase. Damit verhält sich das System über einen weiten Konzentrationsbreich ähnlich einem Azeotrop. Dies  
20 kann möglicher Weise darauf zurückzuführen sein, dass durch Depolymerisation der in der Lösung vorhandenen Polyoxyethylenglykole während des Verdampfungsvorgangs kontinuierlich monomerer Formaldehyd nachgebildet wird, während durch Kondensation von kürzerkettigen zu längerkettigen Polyoxyethylenglykolen kontinuierlich Wasser freigesetzt wird.

25

Somit werden gasförmige Formaldehyd/Wasser-Gemische erhalten, in denen das molare Verhältnis von Formaldehyd zu Wasser ( $\text{CH}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} \geq 0,6$ ) ist. Bevorzugt ist dieses Verhältnis  $\geq 1,4$ , besonders bevorzugt  $\geq 1,6$ .

30 Die Verdampfung der wässrigen Formaldehydlösung kann in Gegenwart saurer oder basischer Katalysatoren durchgeführt werden, welche die oben skizzierten Depolymerisations- und Kondensationsreaktionen katalysieren. Jedoch wird man aus Kostengründen, und auch um Ablagerungen an den Wärmetauscherflächen zu vermeiden,  
35 die Katalysatorzusätze gering halten. Die Katalyse kann homogen oder auch heterogen in Suspensions- oder Festbettfahrweise erfolgen.

Die Verdampfung kann in handelsüblichen Apparaten erfolgen. Geeignet sind beispielsweise Rührkessel, die z.B. durch Doppelmantel oder Rohrschlangen (innenliegend oder außen angebracht) geheizt werden können. Besonders geeignet sind Apparate mit Wärmetauschercharakteristik, z.B. Rohrbündelwärmetauscher, Plattenapparate oder Wendelrohre. Diese können im Gleichstrom, Gegenstrom- oder Kreuzstrom betrieben werden. Die Beheizung kann durch beliebige Medien erfolgen, beispielsweise mit kondensierendem Dampf oder einphasig durch Flüssigkeiten oder Gase. Die Verdampfung der wässrigen Formaldehydlösung kann in einmaligem Durchgang durch den Verdampfer oder im Umlauf erfolgen. Insbesondere dann, wenn vollständige Verdampfung angestrebt wird, wird ein einmaliger Durchlauf der Formaldehydlösung durch den Verdampfer im Allgemeinen nicht ausreichen.

Die Formaldehydlösung wird bei einer Temperatur verdampft, bei der kein Feststoff ausfällt. Bevorzugt ist es, an jeder Stelle in dem Verdampfer eine Temperatur aufrecht zu erhalten, bei der kein Feststoff ausfällt. Beispielsweise wird diese Temperatur sowohl in dem Verdampfer selbst als auch – bei Betrieb des Verdampfers im Umlauf – in dem Umlauf und bei Entnahme der wässrigen Formaldehydlösung in den dem Verdampfer nachgeschalteten Einrichtungen aufrechterhalten.

Dazu wird an jeder Stelle in dem Verdampfer eine Temperatur

$$T \geq T''_{\min}$$

mit  $T''_{\min}(c) = A' + B' \times (c/100) + C' \times (c/100)^2 + D' \times (c/100)^3$

und

$A' = + 6,0156, B' = + 52,918, C' = + 49,699, D' = + 34,286.$

wobei c der aktuelle CH<sub>2</sub>O-Gehalt der wässrigen Formaldehydlösung während der Verdampfung in Gew.-% ist und 20 bis 99 Gew.-% beträgt,  
in der wässrigen Formaldehydlösung aufrechterhalten.

Die Verdampfungstemperatur sollte allerdings nicht einen oberen Temperaturgrenzwert  $T_{\max}$  übersteigen, da bei zu hohen Temperaturen Zersetzung des gasförmigen Formaldehyds in CO und Wasserstoff stattfindet. Dieser obere Temperaturgrenzwert beträgt im Allgemeinen 300°C, bevorzugt 200°C.

Die Herstellung des hochkonzentrierten gasförmigen Formaldehyds kann auch in einem Filmverdampfer oder Dünnschichtverdampfer erfolgen. Die Herstellung kann auch in einem Wendelrohrverdampfer erfolgen, wie er in DE-A 27 19 967 beschrieben ist. Ein geeigneter Filmverdampfer ist in der Figur gezeigt. Es handelt sich hierbei um einen 5 Dünnschichtverdampfer. Der Zulauf 1, bestehend aus Rohrlösung (Ausgangsstoffgemisch) und gegebenenfalls Rückführstrom, wird zunächst einem Flüssigkeitsverteiler 2 zugeführt. Dieser verteilt die Rohrlösung auf eine Verdampferfläche 3. Die Verdampferfläche 3 (Wärmetauscherfläche) ist üblicherweise zylindrisch geformt, kann jedoch auch zumindest teilweise konische Form aufweisen. Sie steht mit der Innenseite eines Heizmantels 4, der 10 für eine Wärmezufuhr zur Verdampferfläche 3 sorgt, in thermischem Kontakt. Der Flüssigkeitsverteiler 2 trägt dazu bei, dass die Zulaflösung gleichmäßig auf den Umfang der Verdampferfläche 3 verteilt wird.

15 Rotierende Wischerblätter 5 verteilen die Lösung sodann weiter über die Verdampferfläche 3, sorgen für eine Aufrechterhaltung und Förderung eines Flüssigkeitsfilmes auf der Verdampferfläche 3 und tragen zur Intensivierung des Wärme- und Stofftransports in der Flüssigkeit bei. Diese Wischerblätter 5 werden von einer Antriebsvorrichtung 6 angetrieben. Je nach Gestaltung und Positionierung der Wischerblätter 5 kann dabei der Flüssigkeitsfilm eher dünn gehalten oder aufgestaut werden. Damit ist eine Veränderung 20 der Verweilzeit bzw. der Verweilzeitverteilung der Lösung im Filmverdampfer möglich. Die typische Verweilzeit der Lösung im Filmverdampfer beträgt zwischen 1 s und 10 min, bevorzugt zwischen 2 s und 2 min.

25 Durch einen Heizmittelzulauf 7 wird ein Heizmittel, z.B. Wasserdampf, in den Heizmantel geführt. Dieses heizt die Verdampferfläche auf. Abgekühltes Heizmittel, z.B. kondensiertes Wasser im Falle von Wasserdampf als Heizmittel, wird über den Heizmittelablauf 8 abgeführt.

30 Durch die Wärmezufuhr zur Verdampferfläche 3 wird ein Teil der dem Filmverdampfer zugeführten Lösung verdampft.

Der entstandene Brüden (d.h. Dampf bzw. Gase) gelangt in einen Phasentrennraum 9 und von dort in einen Tropfenabscheider 10. Mit dem Brüden mitgerissene 35 Flüssigkeitströpfchen werden hier aus der Gasphase entfernt und in die Flüssigkeit (Lösung) zurückgeführt. Das Konzentrat 13 wird auf geeignete Weise aus dem Phasentrennraum 9 ausgeleitet, während der Brüden 12 aus dem Tropfenabscheider 10 abgezogen wird.

Wenn in dem beschriebenen Filmverdampfer eine wässrige Formaldehydlösung eingeleitet wird, reichern sich, bei einer Temperatur  $T < T'_{\min}$ , in der Flüssigkeit 13 die Polyoxyethylenglykole an, während das Kondensat aus dem Brüden 12 arm an Polyoxyethylenglykolen und reich an Formaldehyd, Methylenglykol und Wasser ist.

5 Liegt die Temperatur aber oberhalb des durch die obige Formel definierten Grenzwertes  $T'_{\min}$ , so weist die Gasphase einen Formaldehyd-Gehalt auf, der dem Formaldehyd-Gehalt der flüssigen Phase sehr nahe kommt.

Der Kondensator kann in einer besonderen Ausführungsform in den Verdampfungskörper 10 integriert sein, wodurch sich eine kürzere Verweilzeit der verdampften Komponenten in der Dampfphase sowie eine kompaktere Bauweise ergeben.

Neben der in Fig. 1 dargestellten Ausführung eines Filmverdampfers kann auch ein Apparat ohne mechanische Beeinflussung des Flüssigkeitsfilmes auf der 15 Verdampfungsfläche eingesetzt werden. Die Wärmeübertragungsfläche dieser Fallfilm- oder Fallstromverdampfer kann dabei als Rohre oder Platten ausgebildet sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren geht vorzugsweise von mäßig oder hochkonzentrierten 20 Formaldehydlösungen mit einem CH<sub>2</sub>O-Gehalt von 50 bis 99 Gew.-% aus, die nach ihrer Herstellung wie nachfolgend beschrieben gegen Feststoffausfall stabilisiert wurden.

Höher konzentrierte Formaldehydlösungen mit beispielsweise > 70 Gew.-% CH<sub>2</sub>O fallen 25 bei der Herstellung bei niedrigen Temperaturen von ca. 20 bis 50°C zunächst einphasig an. Nach einer gewissen Zeit kommt es jedoch zum Feststoffausfall. Ursache scheint das Anwachsen der Polyoxyethylenglykol-Ketten in der Formaldehydlösung bis zur Überschreitung der Löslichkeitsgrenze zu sein. Diese Lösungen können gegen Feststoffausfall stabilisiert werden, indem sie unmittelbar nach der Herstellung mit einer Aufheizrate von mindestens 5°C/min auf eine Temperatur von mindestens 80°C bis höchstens 200°C erwärmt und bei einer Temperatur in diesem Bereich belassen werden.

30 Unmittelbar nach der Herstellung bedeutet, dass die beispielsweise bei 20 bis 60°C erhaltene hochkonzentrierte Formaldehydlösung nach spätestens 60 min, bevorzugt nach spätestens 5 min, mit der spezifizierten Aufheizrate erwärmt wird.

Vorzugsweise beträgt die Aufheizrate mindestens 10°C/min. Eine Aufheizrate von 35 mindestens 10°C/min ist insbesondere dann bevorzugt, wenn der pH-Wert der Lösung < 3 oder > 6 beträgt. Vorzugsweise wird mit der spezifizierten Aufheizrate auf mindestens 100°C erwärmt und diese Temperatur anschließend nicht mehr unterschritten. Der pH-

Wert der hochkonzentrierten Formaldehydlösung liegt üblicherweise im Bereich von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 9, besonders bevorzugt von 6 bis 8. Der pH-Wert kann durch Zugabe von Puffersubstanzen, beispielsweise einem Formiat-Puffer, auf den gewünschten Bereich eingestellt werden.

5

Vorzugsweise werden Stabilisierung und Verdampfung der hochkonzentrierten wässrigen Formaldehydlösungen in einem Apparat bei erhöhtem Druck durchgeführt.

Der erhaltene hochkonzentrierte gasförmige Formaldehyd kann für eine Vielzahl 10 chemischer Umsetzungen verwendet werden. Beispiele für derartige Umsetzungen sind

- die Umsetzung von Acetylen mit Formaldehydlösung in einer Reppe-Reaktion zu Butindiol, das zu Butandiol weiter hydriert werden kann;

15 • Aldolisierungsreaktionen von Formaldehyd mit sich selbst oder höheren Aldehyden zu mehrwertigen Alkoholen und Zuckern, Pentaerythrit, Trimethylolpropan und Neopentylglykol;

- die Umsetzung von Formaldehyd und CO zu Glykolsäure;

20

- die Herstellung chelatisierender Substanzen wie Glykolnitrite aus Lösungen von Formaldehyd;

25

- die Umsetzung von Formaldehyd mit Olefinen in einer Prins-Reaktion zu alpha-Hydroxymethylverbindungen;

- Kondensationsreaktionen von Formaldehyd mit Aminen, wie Anilin oder Toluidin, zu Schiffschen Basen, die zu Diphenylmethanderivate, wie Methandiphenyldiamin weiterreagieren können;

30

- Umsetzung von Hydroxylamin mit Formaldehyd zu Oximen;

- Umsetzung von Formaldehyd mit Diolen zu cyclischen Ethern, beispielsweise von Glykol und Formaldehyd zu Dioxolan.

35

In einer besonders bevorzugten Verwendung wird das gasförmige Formaldehyd/Wasser-Gemisch einer Trioxan- oder Tetraoxan-Synthese zugeführt. Dabei kann das gasförmige

Gemisch mit dem Fachmann bekannten Methoden entwässert werden. Die Trioxan-Synthese ist beispielsweise in AT 252913 beschrieben.

Die Listung ist nicht vollständig. Lehrbücher der organischen Chemie und der technischen Chemie enthalten weitere Beispielreaktionen. Die Listung soll aber beispielhaft die industrielle Bedeutung des Formaldehyds als Synthesebaustein im gesamten Bereich der organischen Chemie verdeutlichen. Dies betrifft sowohl kleintonnagige Zwischenprodukte im Pharma- oder Pflanzenschutzbereich wie z.B. Oxime als auch großtonnagige Produkte wie Diphenylmethanderivate.

10

Die Erfindung wird durch das nachstehende Beispiel näher erläutert.

### Beispiel

In einem Laborversuch wird in einem Dünnschichtverdampfer gemäß Abb. 1 im geraden Durchgang eine hochkonzentrierte Formaldehydlösung hergestellt. Der Verdampfer weist eine Verdampffläche von  $0,092 \text{ m}^2$  und eine Länge von 1,1 m auf. Am Kopf wird eine 48 gew.-%ige wässrige Formalinlösung mit einem Mengenstrom von 615 g/h zugegeben. Die Wandtemperatur beträgt  $90^\circ\text{C}$ , der Druck beträgt 80 mbar. Am Sumpf werden 298 g/h einer 84 gew.-%igen hochkonzentrierten Formaldehydlösung abgezogen. Am Kopf werden 321 g/h Brüden abgezogen.

Die Sumpflösung wird mit einer Laborpumpe in einen geheizten Standard-Laborrührreaktor von 1 l Inhalt gefördert. Der Reaktor wird auf einer Innentemperatur von  $155\text{--}160^\circ\text{C}$  gehalten, wobei sich ein Druck von etwa 8 bar einstellt. Aus dem Reaktor wird ein Füssigkeitsstrom von 27 g/h entnommen. Aus der Gasphase des Reaktors wird ein Gasstrom von 268 g/h abgezogen. Dieser enthält nach Analyse 82 bis 85 Gew.-%, berechnet als  $\text{CH}_2\text{O}$ .

**Patentansprüche**

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von hochkonzentriertem gasförmigem Formaldehyd mit  
einem molaren CH<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>O -Verhältnis von  $\geq 0,6$  aus einer wässrigen  
Formaldehydlösung durch Verdampfen zumindest eines Teils dieser Lösung, bei  
dem die wässrige Formaldehydlösung auf eine Verdampfungstemperatur T erwärmt  
wird und die gebildete Gasphase abgezogen wird, wobei für die  
10 Verdampfungstemperatur T gilt:

$$T [^{\circ}\text{C}] \geq T'_{\min} [^{\circ}\text{C}]$$

mit  $T'_{\min}(c) = A + B \times (c/100) + C \times (c/100)^2 + D \times (c/100)^3$

15 und

$A = + 68,759, B = + 124,77, C = - 12,851, D = - 10,095,$

wobei c der aktuelle CH<sub>2</sub>O-Gehalt der wässrigen Formaldehydlösung während der  
Verdampfung in Gew.-% ist und von 20 bis 99 Gew.-% beträgt.

- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige  
Formaldehydlösung, von der das Verfahren ausgeht, einen CH<sub>2</sub>O-Gehalt von 50 bis  
99 Gew.-% aufweist.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige  
Formaldehydlösung einen CH<sub>2</sub>O-Gehalt von 70 bis 90 Gew.-% aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der  
Druck während der Verdampfung von 0,1 bis 50 bar beträgt.
- 30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das  
molare CH<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>O -Verhältnis  $\geq 1,4$  ist.
- 35 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass an jeder  
Stelle in dem Verdampfer eine Temperatur

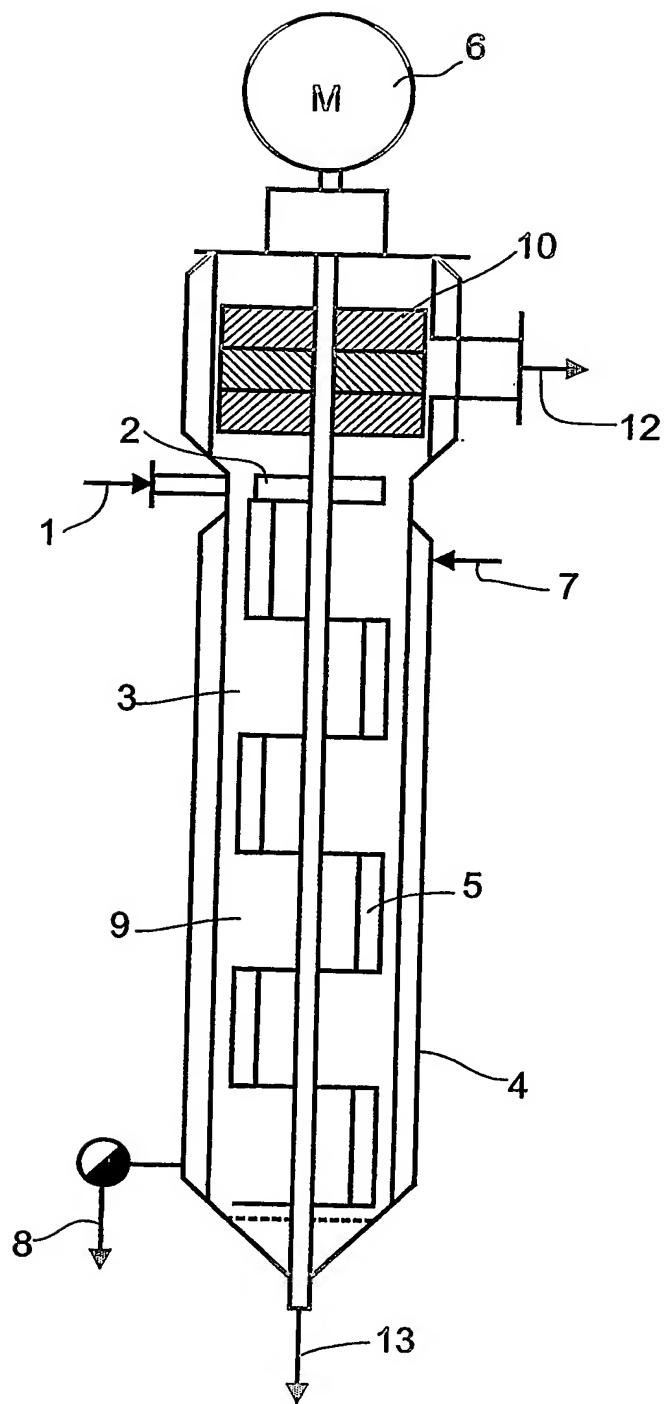
$$T [^{\circ}\text{C}] \geq T''_{\min} [^{\circ}\text{C}]$$

mit  $T^2_{\min}(c) = A' + B' \times (c/100) + C' \times (c/100)^2 + D' \times (c/100)^3$   
und

$$A' = + 6,0156, B' = + 52,918, C' = + 49,699, D' = + 34,286.$$

5 wobei c der aktuelle CH<sub>2</sub>O-Gehalt der wässrigen Formaldehydlösung während der Verdampfung in Gew.-% ist und von 20 bis 99 Gew.-% beträgt, in der wässrigen Formaldehydlösung aufrechterhalten wird.

- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verdampfung in einem Rührkessel, Wendelrohr, Filmverdampfer oder einem anderen Apparat mit Wärmetauschercharakteristik erfolgt.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Formaldehydlösung, von der das Verfahren ausgeht, durch oxidative Dehydrierung von Methanol hergestellt wird.
9. Verwendung von hochkonzentriertem gasförmigem Formaldehyd, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, zur Herstellung von Trioxan, Tetraoxan, Butindiol, Methandiphenyldiamin und Dioxolan.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/002121

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 C07C45/83 C07C47/04 C07C47/058

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| X        | GB 1 190 682 A (SOCIETA' ITALIANE RESINE S.P.A.) 6 May 1970 (1970-05-06)  | 1,5,7                 |
| Y        | Seite 1, linke Spalte, Zeilen 23-37; Seite 1, rechte Spalte, Zeilen 68-72; Seite 2, linke Spalte, Zeilen 6-27 und Zeilen 54-64; Seiten 2-3, Beispiel; Ansprüche 1-7 | 2-4,8                 |
| X        | FR 2 492 367 A (BLAZHIN JURY) 23 April 1982 (1982-04-23)  | 1,5,6                 |
| Y        | Beispiele 1-8; Ansprüche 1-8  | 2-4,7,8               |
| X        | EP 1 063 221 A (BASF AG) 27 December 2000 (2000-12-27)  | 9                     |
| Y        | Apsatz '0045!; Figur 2  | 7                     |
| X        | WO 99/21818 A (ROSENBERG MICHAEL ; SCHWEERS ELKE (DE); TICONA GMBH (DE); SIEVERS WERN) 6 May 1999 (1999-05-06)  | 9                     |
| Y        | Seite 1, Zeilen -14; Anspruch 16  | 8                     |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 June 2004

Date of mailing of the international search report

30/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleidernigg, O

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/002121

| Patent document cited in search report |   | Publication date |  | Patent family member(s)   |  | Publication date   |
|--|---|------------------|--|---|--|--|
| GB 1190682                             | A | 06-05-1970       | NONE                                   |   |  |  |
| FR 2492367                             | A | 23-04-1982       | FR                                     | 2492367 A1  |  | 23-04-1982   |
| EP 1063221                             | A | 27-12-2000       | DE<br>AT<br>CN<br>DE<br>EP<br>JP<br>US | 19925870 A1<br>253543 T<br>1276263 A ,C<br>50004300 D1<br>1063221 A1<br>2001010981 A<br>6610888 B1    |  | 14-12-2000<br>15-11-2003<br>13-12-2000<br>11-12-2003<br>27-12-2000<br>16-01-2001<br>26-08-2003 |
| WO 9921818                             | A | 06-05-1999       | DE<br>DE<br>WO<br>EP<br>JP<br>US<br>US | 19747647 A1<br>59809516 D1<br>9921818 A1<br>1042267 A1<br>2001521016 T<br>2002193639 A1<br>6414196 B1 |  | 06-05-1999<br>09-10-2003<br>06-05-1999<br>11-10-2000<br>06-11-2001<br>19-12-2002<br>02-07-2002 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002121

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

IPK 7 C07C45/83 C07C47/04 C07C47/058

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X          | GB 1 190 682 A (SOCIETA' ITALIANE RESINE S.P.A.) 6. Mai 1970 (1970-05-06)   | 1,5,7              |
| Y          | Seite 1, linke Spalte, Zeilen 23-37; Seite 1, rechte Spalte, Zeilen 68-72; Seite 2, linke Spalte, Zeilen 6-27 und Zeilen 54-64; Seiten 2-3, Beispiel; Ansprüche 1-7 | 2-4,8              |
| X          | FR 2 492 367 A (BLAZHIN JURY) 23. April 1982 (1982-04-23) Beispiele 1-8; Ansprüche 1-8  | 1,5,6              |
| Y          | EP 1 063 221 A (BASF AG) 27. Dezember 2000 (2000-12-27) Apsatz '0045!; Figur 2  | 2-4,7,8            |
| X          | WO 99/21818 A (ROSENBERG MICHAEL ; SCHWEERS ELKE (DE); TICONA GMBH (DE); SIEVERS WERN) 6. Mai 1999 (1999-05-06)   | 9                  |
| Y          | Seite 1, Zeilen -14; Anspruch 16  | 7                  |
|            |   | 9                  |
|            |   | 8                  |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Juni 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/06/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kleidernigg, O

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002121

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument |   | Datum der Veröffentlichung |  | Mitglied(er) der Patentfamilie  |  | Datum der Veröffentlichung   |
|---|---|----------------------------|--|---|--|--|
| GB 1190682                                      | A | 06-05-1970                 | KEINE                                  |   |  |  |
| FR 2492367                                      | A | 23-04-1982                 | FR                                     | 2492367 A1  |  | 23-04-1982   |
| EP 1063221                                      | A | 27-12-2000                 | DE<br>AT<br>CN<br>DE<br>EP<br>JP<br>US | 19925870 A1<br>253543 T<br>1276263 A ,C<br>50004300 D1<br>1063221 A1<br>2001010981 A<br>6610888 B1    |  | 14-12-2000<br>15-11-2003<br>13-12-2000<br>11-12-2003<br>27-12-2000<br>16-01-2001<br>26-08-2003 |
| WO 9921818                                      | A | 06-05-1999                 | DE<br>DE<br>WO<br>EP<br>JP<br>US<br>US | 19747647 A1<br>59809516 D1<br>9921818 A1<br>1042267 A1<br>2001521016 T<br>2002193639 A1<br>6414196 B1 |  | 06-05-1999<br>09-10-2003<br>06-05-1999<br>11-10-2000<br>06-11-2001<br>19-12-2002<br>02-07-2002 |